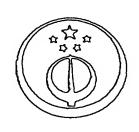
[19]中华人民共和国专利局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 931002311

[51]Int.Cl⁵

C09K 5/00

[43]公开日 1994年8月3日

[22]申苡日 93.1.20

[71]申诏人 北京科技大学

地址 100083北京市海淀区学院路30号

[72]发明人 龙 毅

[74]专利代理机构 北京科技大学专利代理事务所 代理人 刘月娥

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 磁致冷机用磁性致冷材料 [57]摘显

本发明提供了一种磁致冷机用磁性致冷材料,以Gd 为基加入适置 Tb、Dy、Hv、Er、La、Y等稀土元素,按配比混合后放入真空度为 10⁻⁵~10⁻⁶ 托的真空炉内熔炼,经反复多次熔炼后形成一系列组织均匀的固溶体,再在 800~1000 C 温度退火 6~12 小时。可获得一系列磁增大,居里温度高,息复合,适于工业化生产的磁性致冷材料。

- 1。一种磁致冷机用磁性致冷材料,其特征在于以Gd 为基加入Tb、Dy、Ho、Er、La、Y等稀土元素,按配比混合后 放入真空度为10⁻⁵~10⁻⁶ 托的真空炉内熔炼,再按常规进行 反复多次的熔炼,形成一系列组织均匀的固溶体,再将铸锭在 800°C ~1000°C 温度退火 6~12小时。
- 2。根据权利要求1所述的磁性致冷材料,其特征在于Gd与其它稍上元素的配比为Gd $_{1-x}$ Tb $_x$ X为O \sim 0.8,Gd $_{1-x}$ Dy $_x$ X为O \sim 0.5 Gd $_{1-x}$ Ho $_x$ X为O \sim 0.25,Gd $_{1-x}$ Er $_x$ X为O \sim 0.25 Gd $_{1-x}$ La $_x$ X为O \sim 0.1,Gd $_{1-x}$ Yx X为O \sim 0.4。

O.

磁致冷机用磁性致冷材料

本发明提供了一种磁致冷机用磁性致冷材料。

磁致冷技术因为其效率高于气体致冷,而且没有环境污染。引 起了人们的极大兴趣。但是在室温附近(200-300K) 温度范 围 '内的磁致冷技术存在不少问题有待人们去突破;其中关键技术之一 是探索具有大磁热效应的磁性材料。室温磁致冷技术采用的是 Ericsson 循环,该循环要求致冷材料在制冷温度范围内磁 墒改 变值AS不仅越大越好,而且不随温度变化而变化,即在制冷温度 范围内磁墒改变值AS应保持为常数。室温范围内磁墒改变值最大 的是金属 Gd (Adv. 。Cryog en. Eng. P. 719. 1988)。但是 该材料 的磁熵改变值随温度有显著的变化。不能满足Ericsson 循环的要求。 Su 1021889提出采用单一的单晶 GdTb ,材料作 为磁致冷材料。单晶材料不易复合。制造价格偏高。专利 J6230840、J61183441使用具有无数居里点集合的多相微晶 及非晶材料作磁致冷材料。改善了材料的磁墙改变值的温度特性。 使AS在居里点附近较宽的温度范围内变化缓慢。以满足 Ericsson 循环的要求。但是AS却比相应的结晶材料大大降低。 而且制冷温度着重在 200K以下。也有研究 Fe 基和 Cd 基化合物系 列磁致冷材料来改善AS的温度特性。但是它们的AS仅有金属 Gd 的一半。

发明目的在于提供一种制冷温度在室温附近(200K以上)。 具有大磁熵改变值的多品稀土固溶体磁致冷系列材料,该材料的居 里温度可以根据制冷温度而连续变化。这些材料组合使用,则可以 使AS在制冷温度内近似为常数。满足Ericsson循环的要求,又

0

可以保证在制冷温度范围内有大的AS。

附图对本发明进一步说明。

实施例

使用原材料纯度均大于99%的 Gd. To 金属,将原材料按表1的成分配比混合放入真空度为10⁻⁵ 托的真空炉内熔炼。为了得到组织均匀的铸锭,进行了反复多次的熔炼。随后让铸锭在900°C退火6个小时,使其进一步均匀化。对铸锭进行的X射线和扫描电镜分析结果

表明,材料组织为均匀的 Gd-Tb 固溶体。从铸锭上切下 Ø 2.5 mm的圆柱样品,利用振动样品磁强计进行了磁性测量实验,以确定材料的居里点和计算磁填改变值 AS。样品的居里点如表 1 所示,这些居里点 数据是从测量低磁场(H=8KAm-1)下的磁热曲线上获得。可以看出,随着Tb 成分增加,居里点逐渐下降。此外测试了样品在居里点附近的磁化曲线,如图 1 所示。从图 1 得出磁场变化时材料的磁熵改变值,如图 2 中实线所示。这里,磁场的变化从 O 到 O. 8MAm-1。由于 Tb 成分增加,居里点下降,所以 A S 的峰值也随 Tb 成分的增加向低温移动。 Gd Tb 和 Gd 的实验磁墒改变值的最大值分别为: A S max Gd a o Tb 20=20。6 KJ/m-3*K: A S max Gd 60 Tb 40=21。5 KJ/m-3*K: A S max Gd = 23、6 KJ/m-3*K。它们的磁墒改变值的最大值大于 Gd 的 8 7%。如果将 Gd 和 Gd Tb 混合使用,其磁墒改变值将是单一材料的磁墒改变值的 设加,结果在一定的温度范围内 A S 近似为常数,常数值为单一材料 磁墒改变值 A S 的最大值。如图 2 虚线所示。

表1 Gd To 固溶体的成分及磁热性能

样 品成分	Gđ	Gd ₉₀ Tb ₁₀	Gd ₈₀ Tb ₂₀	Gd ₇₀ Tb ₃₀	Gd ₆₀ Tb ₄₀
居里温度(K)	292	289	284	277	272
磁熵最大值 KJ/m ⁻³ K	23 . 6.		20.6		21.5

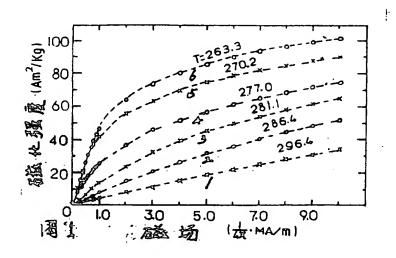
说明。表中 Gd₉₀Tb₁₀ 为 Gd 为 90%、Tb 为 10%, 均为原子百分比, 其它类推。

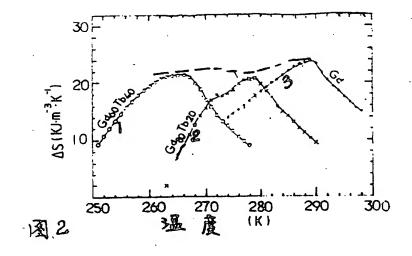
下面结合附图对本发明进一步说明:

图1为本发明在居里点附近的磁化曲线,曲线1为温度296.4K。

曲线 2 为 286. 4K, 曲线 3 为 281. 1K, 曲线 4 为 277K, 曲线 5 为 277. 2K, 曲线 6 为 263。 3K。

图 2 为本发明材料的磁墒改变值和温度的关系图。曲线 1 为 Gd 6 o Tb 4 o . 曲线 2 为 Gd 8 o Tb 2 o . 曲线 3 为 Gd , (下标数字为原子百分比)。





1004. 87.4

Best Available Copy